# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-167755

(43) Date of publication of application: 23.06.1998

(51)Int.CI.

C03C 4/12

CO3C 3/068

C03C 3/095

(21)Application number : 08-332172

(71)Applicant: SUMITA KOGAKU GLASS KK

(22)Date of filing:

12.12.1996

(72)Inventor: YAMAZAKI MASAAKI

OTSUKA MASAAKI

TAKAKU HIDEAKI

**SAWANOBORI SHIGETO** 

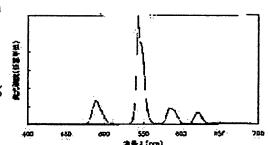
T AVAILABL

## (54) OXIDE FLUORESCENT GLASS EMITTING VISIBLE FLUORESCENCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain Tb or Eu-containing oxide fluorescent glass capable of including large amounts of Tb or Eu as fluorescent agents, large in thermal durability and glass strength, hardly causing concentration quenching and capable of exhibiting strong fluorescence in the visible light region by the irradiation of UV light such as excimer laser light.

SOLUTION: This oxide fluorescent glass comprises 2-60mol.% of SiO2, 5-70mol.% of B 2O3 (wherein SiO 2+B 2O3 is 50-70mol.%), 5-30mol.% of a RO (R is one or more kinds of atoms selected from Mg, Ca, Sr and Ba), )-15mol.% of ZnO, 0-10mol.% of ZrO2, 2-15mol.% of Tb2O3 or 2-15mol.% of Eu2O3 (either of the Tb2O3 and the Eu2O3 is contained), 0-20mol.% of Ln2P3 (Ln is one or more atoms selected from Y, La, Gd, Yb, Lu, Sm, Dy, and Tm), 0-1mol.% of CeO 2, 0-2mol.% of Bi2O 3, 0.01-0.5mol.% of 3b2O3, 0-20mol.% of R'2O (R'is one or more kinds of atoms selected rom Li. Na and K).



#### **EGAL STATUS**

Date of request for examination]

07.10.2003

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application

onverted registration

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of

ejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision

f rejection]

Date of extinction of right]

# (12) 公開特許公報(A)

#### (11)特許出願公開番号

# 特開平10-167755

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FΙ

C03C 4/12

C 0 3 C 4/12

3/068 3/095 3/068

3/095

### 審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平8-332172

平成8年(1996)12月12日

(71)出願人 391009936

株式会社住田光学ガラス

埼玉県浦和市針ケ谷四丁目7番25号

(72)発明者 山嵜 正明

埼玉県浦和市針ケ谷4丁目7番25号 株式

会社住田光学ガラス内

(72)発明者 大塚 正明

埼玉県浦和市針ケ谷4丁目7番25号 株式

会社住田光学ガラス内

(72)発明者 高久 英明

埼玉県浦和市針ケ谷4丁目7番25号 株式

会社住田光学ガラス内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

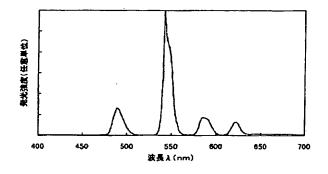
最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラス

#### (57)【要約】

【課題】 蛍光剤としてTb又はEuを多量に含有させることができ、熱的耐久性やガラス強度が大きく、しかも、濃度消光を起こし難くエキマレーザー等の紫外線照射で可視域に強い蛍光を呈するTb又はEu含有酸化物蛍光ガラスを提供する。

【解決手段】 モル%表示で、SiO2 2~60%、B 2 O3 5~70%、(但しSiO2 +B2 O3 50~70%である)、RO5~30%、(但しRは、Mg, C a, Sr, Baより選ばれる一種以上の原子)、ZnO0~15%、ZrO20~10%、Tb2O32~15%又はEu2O32~15%、(但しTb2O32Eu2O3のいずれか一方を含む)、Ln2O30~20%、(但しLnは、Y, La, Gd, Yb, Lu, Sm, Dy, Tmより選ばれる一種以上の原子)、CeO20~1%、Bi2O30~2%、Sb2O30.01~0.5%、R'2O0~20%、(但しR'は、Li, Na, Kより選ばれる一種以上の原子)であることを特徴とする可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラス。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線励起により可視域に蛍光を呈するガラス材料において、上記ガラス材料の構成成分として、少なくとも、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、酸素(O)を含み、蛍光剤として、テルビウム(Tb)又は、ユウロピウム(Eu)を含むことを特徴とする可視光線の蛍光を呈する酸化物蛍光ガラス。

【請求項2】 モル%表示で、SiO2 2~60%、B 2 O3 5~70%、(但しSiO2 +B2 O3 50~7 0%である)、RO5~30%、(但しRは、Mg, C 10 a, Sr, Baより選ばれる一種以上の原子)、ZnO 0~15%、ZrO2 0~10%、Tb2 O3 2~15%又はEu2 O3 2~15%(但しTb2 O3 とEu2 O3 のいずれか一方を含む)、Ln2 O3 0~20%、(但しLnは、Y, La, Gd, Yb, Lu, Sm, Dy, Tmより選ばれる一種以上の原子)、CeO2 0~1%、Bi2 O3 0~2%、Sb2 O3 O. O1~0.5%、R'2 O0~20%、(但しR'は、Li, Na, Kより選ばれる一種以上の原子)であることを特徴とする請求項1に記載の可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラス。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は目に見えない紫外線を高効率で視覚的に観察可能な可視光に変換する材料であり、エキシマレーザ等のレーザー光軸調整等に使用可能で、また、ランプ用蛍光管、蛍光ファイバ、LCDのバックライトや表示装置に利用できる、可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラスに関する。

#### [0002]

【従来の技術】希土類元素を使用した蛍光体は従来から 幅広く実用化されている。主なものとしては、ランプ用 蛍光体、ブラウン管用蛍光体等がある。また近年、赤外 光を反ストーク的に可視光に波長変換する材料が盛んに 研究されており、レーザ材料などへの応用が検討されて いる。Tbイオンは緑色の蛍光を示すことからブラウン 管用、高演色蛍光ランプ用材料として実用化されてい る。Euイオンは、赤色領域にスペクトル幅の狭い蛍光 を示すことから、カラーブラウン管用、高演色蛍光ラン プ用材料として実用化されている。このように、Tb, Euを使用した蛍光体はすでに実用化されているが、こ れらは一般に適当な担体上に粉末状の蛍光体を塗布した ものであり、表面的な発光しか得られない不透明体であ る。従来、このようなTb又はEuの蛍光を利用したガ ラスとしては、特公昭57-27047号公報、特公昭 57-27048号公報、特開平8-133780号公 報に開示されたものがある。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらに記載されているガラスは、例えば特公昭57-27047号 50

公報では蛍光剤としてEu2 O3 を最大1.5モル%しか含有していない。また、特公昭57-27048号公報では、蛍光剤としてTb2 O3 を最大1.5モル%しか含有していない。この程度のEu2 O3 又はTb2 O3 の濃度では充分な蛍光強度が得られない。特開平8-133780号公報では、蛍光剤を多く含んでいるがフン燐酸塩ガラスを用いているために熱的耐久性やガラス強度が小さいため、蛍光ランプ用ガラスや大型のガラス板の作製が困難である。本発明は上記課題を解決するためになされたもので、蛍光剤としてTb又はEuを多量に含有させることができ、熱的耐久性やガラス強度が大きく、しかも、濃度消光を起こし難くエキマレーザー等の紫外線照射で可視域に強い蛍光を呈するTb又はEu含有酸化物蛍光ガラスを提供することを目的とする。

2

#### [0004]

【課題を解決するための手段】一般に希土類イオンの蛍光は濃度消光を起こし易く、希土類添加量とともに短波長側のガラス母体の基礎吸収が長波長側にシフトする。そのために、励起エネルギーの非発光中心による捕獲が起こり、強い蛍光を呈する蛍光材料が得られなかったが、本発明によってこのような問題は解決することができた。また、酸化物ガラスを用いることにより熱的耐久性やガラス強度が向上した。

【0005】すなわち、本発明は、(1)紫外線励起に より可視域に蛍光を呈するガラス材料において、上記ガ ラス材料の構成成分として、少なくとも、ケイ素 (S i)、ホウ素(B)、酸素(O)を含み、蛍光剤とし て、テルビウム (Tb) 又は、ユウロピウム (Eu) を 含むことを特徴とする可視光線の蛍光を呈する酸化物蛍 光ガラスを提供するものであり、具体的にはこのガラス を構成する原子として、(2)モル%表示で、SiO2 2~60%、B2 O3 5~70%、(但しSiO2+B 2 O3 50~70%である)、RO5~30%、(但し Rは、Mg, Ca, Sr, Baより選ばれる一種以上の 原子)、ZnO0~15%、ZrO2 0~10%、Tb 2 O3 2~15%又はEu2 O3 2~15% (但しTb 2 O3 とEu2 O3 のいずれか一方を含む)、Ln2 O 3 0~20%、(但しLnは、Y, La, Gd, Yb, Lu, Sm, Dy, Tmより選ばれる一種以上の原 子)、CeO2 0~1%、Bi2 O3 0~2%、Sb2 O3 0. 01~0. 5%、R' 2 O0~20%、(但し R'は、Li, Na, Kより選ばれる一種以上の原子) であることを特徴とする上記(1)に記載の可視蛍光を 呈する酸化物蛍光ガラスに関するものである。

#### [0006]

【発明の実施の形態】この酸化物蛍光ガラスの各成分範囲を上記の様に限定した理由は次の通りである。 SiO はガラス形成成分であり、上記範囲より少ないとガラスの融液の粘性が下がりガラスの形成が困難となる。 また、上記範囲を超えるとガラス溶融温度が上がりガラス

3

の作製が困難になる。好ましくは、5~50%である。 B2 O3 はガラス形成成分であり、上記範囲より少ない とガラス形成が困難となる。また、上記範囲を超えると 耐久性が低下する。好ましくは、10~60%である。 但し、SiO2 とB2 O3 の合計が50~70%、好ま しくは50~65%である。RO (但しRは、Mg, C a, Sr, Baより選ばれる一種以上の原子)、Zn, 2 r はガラスの溶解性を向上させる成分であるが、上記 範囲を超えるとガラスが不安定となり結晶化しやすくな る。上記の範囲以下ではガラスが融けにくくなる。好ま 10 しくは、それぞれRO15~25%、ZnO0~10 %、ZrO2 0~4%である。このRO (アルカリ土類 金属酸化物)を必須的に含有させることにより多量のT b2 O3 やEu2 O3 を安定に含有させることができ る。R' z O (但しR' は、Li, Na, Kより選ばれ る一種以上の原子) はガラス融液の溶融温度を低下させ る働きをするが、上記範囲を超えると耐水性が低下し、 失透傾向が大きくなりガラスが不安定となる。好ましく は、0~15%である。

【0007】Tb2 O3 は、紫外線励起により緑色の蛍 20 光を呈する重要な成分であるが、上記範囲より多くなるとガラスが得られにくくなる。好ましくは2.1~1 1.3%である。Eu2 O3 は紫外線励起により赤色の蛍光を呈する重要な成分であるが、上記範囲より多くなるとガラスが得られにくくなる。好ましくは2.3~1 1.7%である。Ln2 O3 (但しLnは、Y, La, Gd, Yb, Lu, Sm, Dy, Tmより選ばれる一種

以上の原子)は、ガラスの粘性を高め結晶化を抑える成分であるが、上記の範囲を超えるとその効果が弱くなる。好ましくは0~10%である。CeO2は、Tbの増感剤として働く成分であるが、上記範囲を超えるとその効果が弱くなる。また、Tbを含まないときには青色の蛍光を示す成分でもある。好ましくは0~0.2%である。Bi2O3は、Euの増感剤として働く成分であるが、上記範囲を超えると紫外線の透過率が低下して、その効果が弱くなる。好ましくは0~1%である。Sb2O3は、清澄剤として働く成分であるが、上記範囲以下では効果がなく、また超えると紫外線の透過率が低下する。好ましくは0.02~0.2%である。

【0008】本発明の可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラスを製造するに当たっては、シリカ、無水ホウ酸、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、酸化テルビウム、酸化ユウロピウム等の相当する原料化合物を目的組成物の割合に応じて調合し、1200~1500℃の温度で2~3時間溶融し、次いで金型に流し出して成形することにより該蛍光ガラスを調製する。

20 【0009】以下に本発明の好ましい実施態様を要約して示す。

(1) ガラスを構成する成分をモル%で表示して下記の表1の組成を有する前記(1)に記載の可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラス:

[0010]

【表1】

30

6

表-1

S i O <sub>2</sub>	5~50						
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10~60						
$S i O_2 + B_2 O_3$	50~70						
R O①	15~25						
ZnO	0~10						
. Z r O <sub>2</sub>	0~4						
R',O ②	0~15						
Tb2O, 4	2. 1~11. 3						
Eu2O: 4	2. 3~11. 7						
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ③	0~10						
CeOz	0~0.2						
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~1						
SbzO3	0.02~0.2						

①Rは、Mg、Ca、Sr、Baより選ばれる一種以上の原子

- ②R'はLi, Na. 及びKより選ばれる一種以上の原子
- ③LnはY, La, Gd, Yb, Lu, Sm, Dy, Tmより 選ばれる一種以上の原子
- ④Tb2O,とEu2O。とはいずれか一成分とする。

#### [0011]

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明 するが限定を意図するものではない。

(実施例1)表-3の実施例No.1に示した組成となるように表-2の実施例No.1の重量割合に原料を調合した。ここで、CaO,BaOは炭酸塩又は硝酸塩を用いた。調合した原料を、1200℃~1500℃の温度で2~3時間溶融し、金型に流し出して成形することにより、安定にガラスが得られた。このように調製したガラスの365nmの紫外光で励起したとき緑色の蛍光 40を呈し、その蛍光スペクトルを図1に示した。

【0012】(実施例2~5)表-2に示されるそれぞれの実施例No.に対応する重量割合に調合した原料を実施例1と同様の方法で溶融することによって安定に表-3に示されるそれぞれの組成を有するガラスを得た。実施例2~5で得られたガラスも、365nmの紫外光で励起することによって実施例1と類似のスペクトルが得られ緑色の蛍光を呈していた。

【0013】(実施例6)表-3の実施例No.6に示した組成となるように表-2の実施例No.6の重量割合に原料を調合する。ここで、BaOやNa2Oは炭酸塩又は硝酸塩を用いた。調合した原料を、1200~1500~の温度で2~3時間溶融し、金型に流し出して成形することにより、安定にガラスが得られた。このように調製したガラスの365nmの紫外光で励起したとき赤色の蛍光を呈し、その蛍光スペクトルを図2に示した。

【0014】(実施例7~10)表-2に示されるそれぞれの実施例No.に対応する重量割合に調合した原料を実施例6と同様の方法で溶融することによって安定に表-3に示されるそれぞれの組成を有するガラスを得た。実施例7~10で得られたガラスも、365nmの紫外光で励起することによって実施例6と類似のスペクトルが得られ赤色の蛍光を呈していた。

[0015]

【表2】

7

表 - 2

(g)

										\ 6
実施例Na	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 0
S i O 2	6. 0	3. 0	8. 4	1 0. 4	3 2. 0	320	3 2 0	23.0	1 0. 4	6. 0
B 2 O 3	3 7. 0	4 0. 0	3 5. 2	3 3. 2	8. 0	8.0	8. 0	3 1. 0	3 3. 2	3 7. 0
CaO	1 0. 0	1 0. 0	126	1 2. 6				1 4. 3	1 2. 6	1 0. 0
ВаО					320	320	3 2. 0			
ZnO	5. 0	5. 0	3.8	2. 0	8.0	8. 0	8. 0		2.0	5. 0
Z r 0:					5. 0		5. 0			
Na <sub>1</sub> O					5. 0	5. 0	5. 0	7. 9		
Ть,О,	15.0	1 5. 0	1 5. 0	4 1. 8	8. 5					
Eu,0,						1 3. 0	1 0. 0	1 7. 9	4 1. 8	8. 0
La,0,	2 7. 0	2 7. 0	2 0. 0							2 0. 0
Gd20;			5. 0		1. 5					1 4. 0
CeOı	0. 1	0. 1	0. 1		0. 1					•
Bi <sub>2</sub> O;						2.0		5. 9		
Sb.O.	0. 1	0. 0 5	0. 0 5	0. 2	0. 1	0. 2	0. 1	0. 2	0. 2	0. 2
-					20					

[0016]

【表3】 表-3

(モル%)

										( 2 // //
実施例No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiOz	1 0. 0	5. 1	1 3. 5	1 7. 1	4 8. 2	4 9. 5	4 8. 2	3 0. 0	1 7. 0	1 0. 0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 3. 4	5 8. 1	4 8. 9	4 7. 0	1 0. 4	1 0. 7	1 0. 4	3 5. 0	4 6. 8	5 3. 4
CaO	1 7. 9	1 8. 0	2 1. 7	2 2. 2				2 0. 0	2 2. 1	1 7. 9
ВаО					1 8. 9	19.4	1 8. 9			
ZnO	6. 2	6. 2	4. 5	2.4	8. 9	9. 1	8. 9		2.4	6. 2
ZrOz					3. 7		3. 7			
Na <sub>2</sub> O					7. 3	7. 5	7. 3	1 0. 0		
Tb.O.	4. 1	4. 2	4. 0	1 1. 3	2.1					
E u 20;						3. 4	2.6	4. 0	1 1. 7	2.3
La <sub>1</sub> O,	8. 3	8. 4	5. 9							6. 2
Gd2O;			1. 3		0. 4					3. 9
CeO:	0. 0 6	0.06	0.06		0. 0 5					
Bi <sub>2</sub> O;						0. 4		1. 0		
Sb.O.	0. 0 3	0.02	0.02	0.07	0. 0 3	0.06	0. 0 3	0.05	0.07	0.07

【0017】 (比較例) 従来公知のガラス組成、すなわち、モル%でB2 O3 75%、Na2 O17%、Al2 O3 2%、CaO3. 45%、La2 O3 1%、Eu2 O3 0. 05%、Tb2 O3 1. 5%より計算された重量割合に混合した原料を1000℃~12000℃で溶融し、金型に流し出して成形することによりガラスを得た。次に、ここで調製したガラスの365nmの紫外線

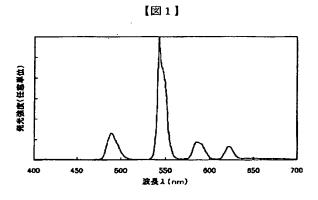
で励起したときの蛍光スペクトルを測定したところ実施例1と類似のスペクトルが得られ緑色の蛍光を呈した。しかし、発光強度は、最も大きなピークの542nmで、実施例1の1/3倍であった(図1参照)。

#### [0018]

融し、金型に流し出して成形することによりガラスを得 【発明の効果】本発明の酸化物蛍光ガラスは、目に見えた。次に、ここで調製したガラスの365nmの紫外線 50 ない紫外線を高効率で可視的に観察可能な可視光に変換

するとことができ、エキシマレーザ等のレーザー光の光 軸調整等に使用可能である。また、本発明の蛍光ガラス は蛍光体を塗布することなく蛍光ランプ、LCDのバッ クライトや表示装置等に利用できるので工業的用途の拡 大が期待される。

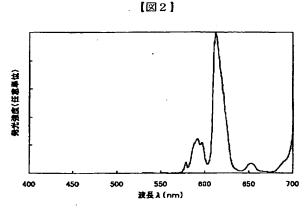
【図面の簡単な説明】



【図1】実施例1で調製したガラスの、365nmの紫外線で励起したときの蛍光スペクトルを示すグラフである。

10

【図2】実施例6で調製したガラスの、365nmの紫外線で励起したときの蛍光スペクトルを示すグラフである。



フロントページの続き

(72)発明者 沢登 成人 埼玉県浦和市針ケ谷4丁目7番25号 株式 会社住田光学ガラス内

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:	
☐ BLACK BORDERS	
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
FADED TEXT OR DRAWING	
☑ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.